

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-104822

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 214/26  
// C 08 F 8/20

識別記号  
MKQ  
MGT

庁内整理番号  
7602-4J  
7167-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月15日

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 安定なテトラフルオルエチレン共重合体

⑯ 特 願 昭61-248533

⑰ 出 願 昭61(1986)10月21日

優先権主張 ⑱ 1985年10月21日 ⑲ 米国(US) ⑳ 789893

㉑ 発 明 者 ジョン・フランシス・アメリカ合衆国メリーランド州21921エルクトン・ブラッ  
インバルザーノ クオークドライブ 108

㉒ 発 明 者 デューイ・リン・カー アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105ビエンナ・フ  
パウ イフティファイフスストリート 1200

㉓ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケッ  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007  
ンド・カンパニー

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

# 明 細 書

## 1 発明の名称

安定なテトラフルオルエチレン共重合体

## 2 特許請求の範囲

1. テトラフルオルエチレンとアルキル基が炭素数1~8の少くとも1種のパーフルオル(アルキルビニル)エーテルの反復単位を含んでなり且つビニルエーテルが共重合体の約1~10重量%をなす反応又は分解でHFを発生しうる末端基を実質的に含まない溶融加工可能な非弾性テトラフルオルエチレン共重合体において、該共重合体が

a) 炭素数10<sup>+</sup>当り6つより少ない-CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, -CONH<sub>2</sub>及び-COFの末端基及び

b) 重量で3 ppm又はそれ以下の抽出しうる弗化物量  
を有することが特色の該テトラフルオルエチレン共重合体。

2. テトラフルオルエチレンとアルキル基の炭素数が1~8の少くとも1種のパーフルオル(ア

ルキルビニル)エーテルの反復単位を有し且つビニルエーテルが共重合体の約1~10重量%をなしそして共重合体が炭素数10<sup>+</sup>当り6つよりも多い-CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, -CONH<sub>2</sub>及び-COFの末端基を含む共重合体から不安定な末端基と抽出しうる弗化物含有物を除去するに当って、

a) 共重合体を、不安定な末端基-CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, -CONH<sub>2</sub>及び-COFを炭素数10<sup>+</sup>当り6つより少くなるまで減少させるのに十分な温度、時間及び圧力下に弗素含有ガスと接触させ、そして

b) 吹きつけガスが炭粉/ヨウ化物試験で陰性となるまで弗素化された共重合体に不活性なガスを吹きつける、

ことを含んでなる共重合体から不安定な末端基と抽出しうる弗化物含有物を除去する方法。

3. パーフルオル(アルキルビニル)エーテルがパーフルオル(アルキルビニル)エーテルである特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

4. エーテルがパーフルオル(プロピルビニル)

エーテルである特許請求の範囲第3項記載の共重合体。

5. エーテル含有量が2~4重量%である特許請求の範囲第4項記載の共重合体。

### 3 発明の詳細な説明

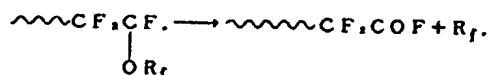
本発明は改良されたパーフルオロ樹脂、特に安定な重合体末端基を有する熔融加工可能なテトラフルオールエチレン(TFE)/パーフルオール(アルキルビニル)エーテル(PAVE)共重合体に関する。

テトラフルオールエチレン/パーフルオール(アルキルビニル)エーテル(TFE/PAVE)の熔融加工可能な共重合体は、工業的な射出成形製品及び電線絶縁用に広く使用されている。その化学安定性と高温特性の独特な組合せのために、それら広範囲の射出成形部品、押出しパイプ及びチューブ、そして容器の上塗り材(liner)に対する好適な材料となる。

TFE/PAVE樹脂は水性重合(米国特許第3,635,926号)或いはパーハロゲン化溶媒中での重合(米国特許第3,642,742号)或いは

基が得られ、これは熱的調整中に $-CONH_2$ に変化する。ノタンを連鎖移動剤として用いるならば、樹脂中には $-CF_2H$ 及び $-CF_2CH_2OH$ 末端も存在しよう。

非水性(又は水性/非水性)重合においては、パーオキサイド例えば $(ClF_2C(CF_3))_nCOO)_2$ を開始剤として使用しうるが、末端基 $-CF_2Cl$ を与える。ノタノールを連鎖移動剤として用いるならば、 $-CF_2H$ 及び $-CF_2CH_2OH$ 末端も存在する。この種の重合において、生長鎖上のPVAEラジカルの単分子転位、即ち



により $-COF$ 末端基も生成する。

TFE/PAVE共重合体のパーフルオール化度は非常に良好な熱安定性と化学的不活性を有するけれど、上述のTFE/PAVE共重合体の末端基は化学的に反応があり、熱的に不安定である。

今回、これらの不安定な末端基はある種の末端

は水性及びパーハロゲン化法の双方を含む湿成法(ヨーロッパ特許願第83104139.9号)によって製造される。遊離基重合開始剤及び連鎖移動剤がこれらの重合では使用され、特許文献において広く議論されている。例えば過硫酸塩開始剤及びアルカン連鎖移動剤がTFE/PAVE共重合体の水性重合に対して記述されている(米国特許第3,635,926号)。弗素化パーオキサイド開始剤及びアルコール、ハロゲン化アルカン、及び弗素化アルコールは非水性重合(米国特許第3,642,742号)或いは水性/非水性湿成重合(ヨーロッパ特許願第83104139.9号)に対して記述されている。開始剤及び連鎖移動剤の特別な選択は選ぶ処理条件(温度及び反応物濃度)及び所望の樹脂の性質(粘度及び分子量分布)によって決められる。

開始剤及び連鎖移動剤の選択は共重合体鎖の末端基を決定する。水性重合において、過硫酸塩は $-COOH$ 末端基を与える。重合緩衝剤例えばアンモニウム塩を用いるならば、 $-CO_2NH_4$ 末端

基、特に $-COF$ 、 $-CONH_2$ 及び $-CF_2CH_2OH$ の酸化、加水分解及び/又は熱分解によって発生するHFを放出することが発見された。この不安定な末端基から発生するHFは同様に金属も腐食し、弗化金属腐食生成物を与えることが発見された。

腐食源の発見の結果として、上述の腐食潜在性を有する不安定な末端基を含有しない改良されたTFE/PAVE樹脂が開発された。改良された樹脂は腐食性の抽出しうる弗化物を、溶解したHF又は $COF_2$ の形で僅く低量でしか有さず、また酸化、加水分解及び/又は熱分解で更なるHFを発生しうる末端基を殆んど定量的に含まない。

また本発明は不安定な末端基を有するTFE/PAVE樹脂を、殆んどすべての不安定な末端基を除去するのに十分な条件下に弗素ガスと接触させ、更に抽出しうる弗化物含量を必要な低量まで減らすことによって改良する方法を含む。

本発明の方法によって弗素化しうるテトラフルオールエチレン/パーフルオール(アルキルビニル)エ

ーテル共重合体は、TFE/PAVE共重合体の製造について記述した常法のいずれかによって作られたものである。共重合体はビニルエーテルに由来する反復単位を1~10重量%、好ましくは2~4重量%で含有する。

共重合体の含量は、共重合体が弾性体よりもむしろプラスチックとなる、即ち部分的に結晶化し且つ室温で2倍の延伸状態からその元の長さへ急速に収縮しないぐらの十分に低量である。しかし共単量体含量は共重合体が熔融加工が可能でないと低量ではない。

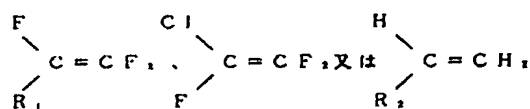
ここに「熔融加工可能な」とは、共重合体が通常の熔融加工装置で加工できる(即ち成形品例えば射出成形品、フィルム、繊維、チューブ、電線コーティングなどへ加工できる)ことを意味する。このためには、共重合体の加工温度における熔融粘度が372℃で高々10<sup>4</sup>ポイズであることが必要である。好ましくはそれは372℃において10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>ポイズの範囲である。

熔融加工可能な重合体の熔融粘度は、次のよう

化合物も使用しうる。

重合したてのTFE/PAVE共重合体は炭素数10<sup>4</sup>当り少くとも約80の-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、-CONH<sub>2</sub>又は-COFの末端基を含み、これらの不安定な末端基は加工及び/又は続く熱処理中に反応又は分解してHFを生成し、これが樹脂中の認めうる抽出可能な弗化物含量となる。勿論本発明の方法においては、不安定な末端基の数は無関係に出発重合体で使用でき、その数は弗素化時に減少する。出発重合体は重合方法に依存していずれかの抽出可能な弗化物を含有しておらず、そのような場合には不安定な末端基の数が弗素化と吹付け時に減少しよう。

共重合体は少くとも一つの第三共単量体の少量を、即ち5重量%までを、含有することができる。代表的なそのような共重合しうる共単量体は式



[式中、R<sub>1</sub>は-R<sub>F</sub>又は-R<sub>F</sub>Xであり、但しR<sub>F</sub>

に改変したASTM法D-1238号に従って測定した:シリンダー、オリフィス及びピストン・チップを耐腐食性合金例えばヘイネス・ステライト(Haynes Stellite)(19又はインコネル(16)625から作った。試料5.0gを372±1℃に保った内径9.53mmのシリンダーに仕込んだ。試料をシリンダーに仕込んでから5分後に、これを直径2.10mm、長い方形端のオリフィス8mmから5000gの負荷(ピストン+重さ)下に押出した。これは変形応力44.8kPaに相当した。ポイズ単位の熔融粘度は53170を観察されたg/分単位の押出し速度で割った値として計算される。

共単量体は式R<sub>F</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>(式中、R<sub>F</sub>は炭素数1~8のパーフルオールアルキル)を有する。好適な種類はn-パーフルオールアルキルである。特別な共重合しうる共単量体はパーフルオ(ノチルビニルエーテル)、パーフルオ(n-プロピルビニルエーテル)、パーフルオ(n-ヘプチルビニルエーテル)を含む。これらの共単量体の混

は炭素数1~12のパーフルオールアルキル基であり、-R<sub>F</sub>-は鎖の各端に結合原子価のある炭素数1~12のパーフルオールアルキレンラジカルであり、そしてXはH又はClであり;そしてR<sub>2</sub>は-R<sub>F</sub>又は-R<sub>F</sub>-Xである]によって表わされる。特別なそのような共重合しうる弗素化されたエチレン性不飽和共単量体はヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン-1,3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオールヘキセン-1を含む。

上述の不安定な末端基は重合体の弗素での処理によって実質的に除去しうる。この弗素化は種々の弗素ラジカルを発生する化合物を用いて行ないうるが、好ましくは重合体を弗素ガスと接触させる。その弗素との反応は非常に発熱であるから、弗素を窒素のような不活性ガスで希釈することが好適である。反応条件は相互に密接に関係がある。1つずつの条件は厳密でなく、条件の間の関係が重要である。高温を用いる場合にはより短い反応時間が使用でき、その逆も可能である。同 到高

圧を用いる場合、反応温度と時間は減少させる。弗素/不活性ガス混合物中の弗素量は1~100容量%であってよいが、好ましくは純弗素での処理がより危険であるから10~25%である。温度は150~250℃、好ましくは200~250℃であってよく、弗素化時間は4~16時間、好ましくは8~12時間でありうる。重合体を攪拌して新しい表面を連続的に露出させることは好適である。弗素化中のガス圧は1~10気圧絶対圧の範囲であるが、好ましくは大気圧が使用される。反応器を大気圧で用いる場合、弗素/不活性ガス混合物を反応器中へ連続的に通過させることが簡便である。不安定な末端は-CF<sub>3</sub>末端に転化される。

弗素化工程に対して弗素濃度と反応時間の組合せを表現する他の手段は、重合体ポンド当りの弗素の添加量を定義することである。適用しうる値の範囲は重合体kg当り弗素1.8~5.1g、望ましくは2.4~3.3g/kgである。これらの値は反応の開始時に0.1~1気圧で反応器のも

-CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、-CONH<sub>2</sub>及び-COFの末端基を含み、また重量で3ppm又はそれ以下の抽出可能な弗化物含量を有するようのものである。

-COFの不安定な末端基は前述の末端基のいずれかのうちで安定な-CF<sub>3</sub>基へ転化するのに最も困難なものである。それが転化したならば、他のものも転化していることが確実である。

得られる共重合体は金属に対する腐食性が低い。

#### 試験法

##### 末端基分析

薄いフィルム(0.25~0.30mm)を、加熱した平板プレスを用いて350℃で成形した。このフィルムをニコレット(Nicolet)5DX型フーリエ変換赤外分光器で撈引した。用いたすべての運転条件は、変換を行なう前に累積された撈引数を除いてニコレット制御ソフトウェアにおいてデフォルト・セッティング(default setting)として与えられているものであった(40回撈引/デフォール・モードにおいて10回撈引)。

同様に分析すべき末端基を全然有さないことが

たらす弗素の量を含む。

弗素化に供される重合体はいずれかの粒状形、例えば粉末、フレーク、ペレット、立方又はビーズの形であってよい。簡便のために粒子の寸法は5mmの方形又は直径を越えるべきでない。

重合体を所望の時間弗素に露呈した後、重合体を、抽出可能な弗化物の量が重量で3ppm又はそれ以下になるまで、不活性な、即ち共重合体に不活性なガス例えば窒素流に供する。一般にこの吹きつけ(purge)工程においては、反応容器を好ましくは0.1気圧まで脱気し、続いて不活性な吹きつけガスを添加する。吹きつけを完結する最小時間は流出する吹きつけガスを殿粉/ヨウ化物溶液と接触させる、普通バブリングさせることにより成いは殿粉/ヨウ化物紙上を通過させることにより規定される。指示薬の発色がなければ流出ガス中に弗素のないことがわかる。一般に1~4時間の吹きつけが適当である。

弗素化及び吹きつけ条件は、処理後に共重合体が重合体積の炭素数10<sup>6</sup>当り6つより少ない

知られている参照材料のフィルムを成形し、撈引した。そしてソフトウェアの相互消去モードを用いて参照材料の吸収スペクトルを試料の吸収から消去した。4.25μmの-CF<sub>3</sub>倍音吸収帯を用いて、相互消去中の試料と参照材料の厚さの差を相殺した。2つの範囲5.13~5.88μm(1950~1700cm<sup>-1</sup>)及び2.70~3.45μm(3700~2900cm<sup>-1</sup>)におけるスペクトルの違いは反応性末端基による吸収を表わす。

腐食に対する主たる興味は、容易に酸化されてHF及び酸フルオリド末端基を生成するカルビノール末端基と酸フルオリド基である。炭素数100万当りの末端基を計算するための補正係数をモデル化合物の吸収から決定した。下表は方程式:

末端基/炭素数10<sup>6</sup>=吸収+CF/フィルムの厚さmmによって末端基を決定するための係数と係数を表わす。

末端基	波長	補正係数(CF)
-COF	5.31μm	440
-CH <sub>2</sub> OH	2.75μm	2300

-CONH<sub>2</sub>, 2.91μm 460

# パーフルオルプロピルビニルエーテル(PPVE) 含量の決定

本明細書に記述される溶融加工しうるTFE/PPVE中のPPVE含量も赤外分光法で決定した。10.07μmでの吸収と4.25μmでのそれとの比を、厚さ約0.05mmのフィルムを用いて窒素雰囲気下に決定した。このフィルムを350℃で圧縮成形し、次いで直ぐに氷水中で急冷した。次いでこの吸収の比を用いて、公知のPPVE含量の参照フィルムで作った補正曲線からPPVEのパーセントを決定した。参照フィルムを補正するために主基準としては<sup>19</sup>F NMRを用いた。

## 抽出しうる弗化物の含量

試験すべき試料(ペレット、ビーズ、薄片など)10gをポリエチレンのビンに入れた。ノタノール/水(容量比1:1)の混合物10mlを添加し、オリオン(Orion)94-09-09全イオン強度調節電極液(普通弗化物に特異的なイオンの測定

をF-113(1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタン)溶液中でパーフルオルプロピニルパーオキサイド開始剤及び連鎖移動剤としてのノタノールを用いて製造する方法を教示している。

### 実施例1

押出したペレット(平均寸法約3mm)のテトラフルオルエチレン/パーフルオル(プロピルビニル)エーテル(PPVE)共重合体(溶融粘度4×10<sup>4</sup>ポイズ及びPPVE含量3.4重量%)66.3kgをダブルコン型混合機/反応器の弗素化装置中へ仕込んだ。反応器の容量は425ℓであった。混合機とその内容物を窒素でバースし、次いで0.1気圧に脱気した。温度を樹脂床中の熱電対で測定して200℃まで上昇させ、圧力を窒素ガス混合物中25モル%弗素の添加によって1.0気圧(絶対圧)まで上昇させた。このガス混合物を8時間流し続け、この時点で弗素1480gの全量を樹脂中に通過させた。次いで熱を切り、容器を0.1気圧まで脱気した。大気圧での窒素吹きつけを

に使用される)10mlを添加した。混合物のノタノール部分は抽出を加速するために必要であった。混合物を短時間攪拌し、24時間放置した。弗化物の濃度を、適当に補正した特別な弗化物イオン電極(オリオン96-90-00)を用いて試料混合物から直接決定した。抽出溶液1ml当たり0.05~50μgの範囲の弗化物の補正は重合体試料中の重量で0.1~100ppmの範囲の濃度を分析するのに適当であった。

## 澱粉/ヨウ化物試験

吹きつけガスをヨウ化カリウム/澱粉紙[フィッシャー・サイエンティフィック社の試験紙を用いた]上に通過させた。試験紙に色のつかない場合はガス中に弗素のないことを示す。

### 実施例

これらの実施例で用いるテトラフルオルエチレン/パーフルオルプロピルビニルエーテル共重合体(TFE/PAVE)は一般に米国特許第3,642,742号[カーソン(Carlson)]に従って製造した。この特許はTFE/PPVE共重合体

開始し、澱粉/ヨウ化物試験が陰性になるまで(約1時間)継続させた。この時点で温度を30℃まで冷却し、重合体を取り出した。

得られた試料は、分析によると0.8ppmの抽出しうる弗化物及び5つの酸フルオリド末端基/炭素数100万を有し、-CONH<sub>2</sub>又は-CH<sub>2</sub>-OH基は検出できなかった(1以下)。

### 実施例2

実施例1で用いたものと同様の共重合体試料(MV=4.9×10<sup>4</sup>ポイズ、PPVE含量=3重量%)454kgを、弗素/窒素ガス中の弗素濃度が10モル%であり、反応器温度が200℃であり、そして反応時間が15時間である以外実施例1における如く弗素化した。得られた樹脂は分析によると0.5ppmの抽出しうる弗化物及び1つより少ない弗化物末端基/炭素数100万を有し、-CONH<sub>2</sub>又は-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH基は検出されなかった。

### 比較例A

実施例1に用いたものと同様の押出し機でペレ

ットにした共重合体(MV =  $3 \times 10^4$  ボイズ、PPVE 含量 = 3.1%) 1.36 kg を上述のように 285 ~ 290℃ の空気炉中で 3 時間処理した。共重合体は弗素化しなかった。得られた重合体は、分析によると 39 ppm の抽出しうる弗化物と炭素数 100 万当り 138 の酸フルオリド末端基を含有した。

#### 実施例 3

実施例 1 に用いたものと同様の共重合体試料(MV =  $3.5 \times 10^4$  ボイズ、PPVE 含量 3.4 重量%) 49.5 kg を弗素化器(反応器容量 = 68.5 l) に仕込んだ。この容器と内容物に窒素を吹きつけ、210℃ まで加熱した。この反応器を脱気し、次いで窒素中弗素の 10 モル% 混合物を用いて 1 気圧までにした。この混合物を、元の圧力を 1 気圧にするものを含めて全量で 247.5 g の弗素が 6 時間で容器に添加されるように供給した。6 時間の終りに、弗素混合物を止め、窒素の吹きつけを開始した。15 分の吹きつけ後に酸粉/ヨウ化物試験は陰性になった。

得られた重合体は分析によると炭素数 100 万当り 5 つの酸フルオリド末端基を有し、また -CONH<sub>2</sub> または -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 基が検知されず、3 ppm の抽出しうる弗化物を有した。

#### 比較例 B

本実施例で用いる共重合体は、過硫酸アンモニウム開始剤、炭酸アンモニウム緩衝剤、パーフルオロオクタン酸アンモニウム分散剤及びエタン連鎖移動剤を用いる水性重合法によって TFE/PVE 共重合体を製造する方法を教示する米国特許第 3,635,926 号に従って製造した。70 の -CONH<sub>2</sub> 末端基を含むテトラフルオールエチレン/パーフルオロプロピルビニルエーテルの試料(MV =  $3.1 \times 10^4$  ボイズ、PPVE 含量 = 3.3%) 200 g を英国特許第 1,210,794 号に記載された条件(250℃ で 2 時間、弗素圧 36 psig)に従って弗素化した。得られた重合体は炭素数 100 万当り 2 つの酸フルオリド末端基、10 ppm の残存アミド末端基、及び 4000 ppm よりも多い抽出しうる弗化物を示した。